

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-066311

(43)Date of publication of application : 05.03.2002

(51)Int.Cl.

B01J 20/02
A23L 3/3436
B01J 20/28
B01J 20/32
B32B 27/18
B65D 77/00
C08J 5/18
C08K 9/04
C08L101/00

(21)Application number : 2000-257103

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 28.08.2000

(72)Inventor : SEKI TAKAHIRO

(54) COATED DEOXIDATION COMPOSITION PARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide such deoxidation composition particles that, when the particles are used as the deoxidation composition for a film or sheet, addition of a hiding agent or formation of a hiding layer can be omitted and the deoxidation component does not elute.

SOLUTION: The deoxidation composition particles are prepared by coating the surface of a deoxidant by $\geq 50\%$ with a coating agent consisting of a polymer compound constaining a coloring agent and a having high oxygen permeability.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-66311

(P2002-66311A)

(43) 公開日 平成14年3月5日 (2002.3.5)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマート* (参考)
B 0 1 J 20/02		B 0 1 J 20/02	A 3 E 0 6 7
A 2 3 L 3/3436	5 0 1	A 2 3 L 3/3436	5 0 1 4 B 0 2 1
B 0 1 J 20/28		B 0 1 J 20/28	Z 4 F 0 7 1
20/32		20/32	Z 4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/18		B 3 2 B 27/18	G 4 G 0 6 6
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-257103(P2000-257103)

(22) 出願日 平成12年8月28日 (2000.8.28)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 関 高宏

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被覆された脱酸素組成物粒子

(57) 【要約】

【解決手段】脱酸素剤の表面を、着色剤を含有する酸素透過性の高い高分子化合物からなる被覆剤により被覆率50%以上にて被覆したことを特徴とする脱酸素組成物粒子。

【効果】フィルムまたはシート用脱酸素組成物として使用すると、隠蔽剤の添加又は隠蔽層を省略することが可能であり、脱酸素成分の溶出のおそれがない。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】脱酸素剤の表面を、酸素透過性の高い高分子化合物からなる被覆剤により被覆率 50%以上にて被覆したことを特徴とする脱酸素組成物粒子。

【請求項 2】被覆剤が、着色剤を含有する酸素透過性の高い高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の脱酸素組成物粒子。

【請求項 3】脱酸素剤が、還元鉄に金属ハロゲン化合物がコーティングされた鉄系脱酸素剤であることを特徴とする請求項 1 記載の脱酸素組成物粒子。

【請求項 4】請求項 1 記載の脱酸素組成物粒子を通気性包装材料により包装した、脱酸素剤包装体。

【請求項 5】請求項 1 記載の脱酸素組成物粒子を含有する樹脂組成物からなる脱酸素フィルム又は脱酸素シート。

【請求項 6】請求項 1 記載の脱酸素組成物粒子を含有する樹脂層を脱酸素層として有する脱酸素多層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は脱酸素機能を有する脱酸素組成物及びその組成物を含有するフィルムまたはシートに関する。より詳しくは、食品、医薬品や金属製品などの、酸素の影響を受けて変質し易い各種製品の酸化を防止する目的を持つ脱酸素組成物、及び、脱酸素性袋または脱酸素性容器を構成する脱酸素多層体に用いられる脱酸素組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】食品や医薬品、金属製品に代表される、酸素の影響を受けて変質し易い各種製品の酸化を防止する目的で、酸素除去を行う脱酸素剤が従来より使用されている。この脱酸素剤として初期に開発され現在も多く使用されている形態は、粒状または粉状の鉄粉系脱酸素組成物を小袋に詰めたものである。しかし、水分が多い用途では、脱酸素組成物又は鉄錆が小袋表面に染み出すことがある。これを改良するものとして、誤食などの問題のない安全な脱酸素体として、脱酸素組成物を固定したフィルムまたはシート状の脱酸素樹脂組成物が考えられている。

【0003】フィルムまたはシートの形状とするためには、熱可塑性樹脂をマトリックス成分に利用して、これに粒状または粉状の脱酸素組成物を配合する方法が簡便である。しかし、単に脱酸素組成物を配合した脱酸素性樹脂組成物は表面に脱酸素組成物が露出するために、これが内容物に接触して脱酸素組成物による内容物の汚染を発生させる危険性がある。この対策として、通常は、他の遮蔽層または遮蔽用の包装体で脱酸素性樹脂組成物を覆わなければならなかった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討を進めた結果、脱酸素剤に酸素透過性の良い高分子化合

物を被覆することで脱酸素組成物の溶出を防止することができるを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち、本発明は、脱酸素剤の表面を、酸素透過性の高い高分子化合物からなる被覆剤により被覆率 50%以上にて被覆したことを特徴とする脱酸素組成物粒子である。本発明の実施形態の一は、前記の脱酸素組成物粒子を通気性包装材料により包装した、脱酸素剤包装体である。本発明の実施形態の他の一は、前記の脱酸素組成物粒子を含有する樹脂組成物からなる脱酸素フィルム又は脱酸素シートである。本発明の実施形態の他の一は、前記の脱酸素組成物粒子を含有する樹脂層を脱酸素層として有する脱酸素多層体である。

【0006】

【発明の実施の形態】使用する脱酸素剤としては、空气中的酸素と反応してこれを取り除く、公知の脱酸素性成分が使用できる。具体的には、鉄粉、アルミニウム粉、ケイ素粉などの金属粉、第一鉄塩などの無機塩類、アスコルビン酸とその塩類、カテコール、没食子酸及びフェノール類などの有機物である。グリコール、グリセリンなどの多価アルコール等の液体を担体に含浸させたものも含まれる。これらの中で特に好ましい脱酸素剤は、性能、価格の点から鉄粉である。さらに好ましい脱酸素剤は、表面にハロゲン化金属をコーティングさせることによって、酸化促進処理を施した鉄粉である。

【0007】本発明の剤被覆剤は、酸素透過性の高い高分子化合物である。被覆剤の酸素透過度は、 $100 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 / \text{atm} / \text{day})$ 以上、好ましくは、 $500 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 / \text{atm} / \text{day})$ 以上である。被覆剤として用いる高分子化合物には、具体的には、シリコーン系高分子化合物、フッ素系高分子化合物、ブタジエン系高分子化合物、ウレタン系高分子化合物などを単独で、あるいは複合して用いることができる。これらの高分子化合物と脱酸素剤との密着性を増すために、カップリング剤を用いて脱酸素剤を処理しても良い。

【0008】本発明者らは、種々検討した結果、脱酸素剤表面の 50%以上より好ましくは 70%以上を被覆することで脱酸素成分の溶出を防止しつつ脱酸素能力を維持できることがわかった。脱酸素剤全表面に対する被覆剤が脱酸素剤表面を覆う面積（以下、被覆率という）が被覆率 50%より少ないと、脱酸素剤の表面の露出が多すぎて脱酸素成分の溶出が防止できない。一般に脱酸素剤粒子は表面積の大きい凹凸形状をしており、被覆する際には凹部に被覆剤が留まりやすく、凸部は被覆されにくい傾向があり、そのため、均一な膜厚で被覆することはきわめて困難である。本発明においては、必ずしも脱酸素剤の全表面を覆う必要はない。

【0009】被覆状態については、光学顕微鏡を用いて確認することができる。この際に、脱酸素剤の形状により若干の相違はあるが、被覆率 50%とはおよそ凹部が被覆され凸部が露出している状態である。被覆率 70

%とは凸部の半分程度が被覆されている状態である。光学顕微鏡による観察で被覆率50%であれば、脱酸素成分の溶出は問題にならない。

【0010】被覆剤の使用量は、脱酸素剤粒子の7～100重量%、好ましくは10～60重量%、より好ましくは10～30重量%である。被覆剤の使用量が少なすぎると、脱酸素剤の表面の露出が多すぎて脱酸素成分の溶出が防止できない。被覆剤の使用量が多すぎると、脱酸素剤表面を覆う被覆剤が厚くなりすぎて脱酸素機能を妨げる。

【0011】被覆剤を被覆するには、被覆剤となる高分子化合物を脱酸素剤と混合し脱酸素剤に直接貼りつける方法が簡便であるが、より確実に被覆を行うには、被覆剤となる高分子化合物のモノマー又は中間体と脱酸素剤とを混合しながら被覆剤の重合反応を進めることが好ましい。このような方法をとることで、被覆剤と脱酸素剤との密着性に優れた被覆を行うことができる。

【0012】本発明においては、被覆剤となる高分子化合物に着色剤を添加することが好ましい。着色剤は、顔料、染料が使用できるが、樹脂やゴムなどを着色するのに用いられている顔料、染料が好ましい。一般的には、シートやフィルムなどでは白色とすることが多く、そのためには着色性に優れた二酸化チタンを用いることが特に推奨される。着色剤単独で用いても良いが、着色剤だけでは脱酸素成分を被覆する効果が得られにくいので、被覆剤と共に用いる方が良く、被覆剤となる高分子化合物又はそのモノマーもしくは中間体に着色剤を混合した後に、上記に記載したような方法で被覆剤を被覆すればよい。着色剤の使用量は、高分子化合物の5～200重量%、好ましくは10～100重量%、より好ましくは10～50重量%である。

【0013】このようにして得られた脱酸素組成物粒子は、脱酸素成分の溶出が抑えられており、小袋状脱酸素剤として用いる場合でも液状保存物への適応が可能となる。本発明の脱酸素組成物粒子を熱可塑性樹脂に配合して得られる脱酸素性フィルムまたはシートは、脱酸素剤成分の溶出が抑えられているので、遮蔽層が不要になるかあるいは薄くすることができる。さらに、着色剤を含有する酸素透過性の高い高分子化合物を被覆した場合は、着色剤の添加又は着色層の付加が不要になる。

【0014】本発明の脱酸素組成物粒子を脱酸素多層体を構成する脱酸素層の脱酸素剤成分として使用することができる。このような脱酸素多層体は、ヒートシール層／脱酸素層／ガスバリア層からなる積層体を基本とするが、他の層の付加があってもよい。本発明の脱酸素組成物粒子を含有する樹脂層を脱酸素層として有する脱酸素多層体は、脱酸素剤成分の溶出が抑えられているので、ヒートシール層もしくは脱酸素層への遮蔽用の顔料の添加量を低減し、又は、ヒートシール層を薄くすることができる。さらに、着色剤を含有する酸素透過性の高い高

分子化合物を被覆した場合は、ヒートシール層又は脱酸素層への遮蔽用の顔料を添加する必要がなくなる。

【0015】

【実施例】 以下、実施例と比較例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお、以下の説明中に共通な事項は以下の通りである。

脱酸素剤：最大粒径約50 μ mの鉄粉100重量部に対して塩化カルシウム2重量部を含む水溶液を噴霧し加熱乾燥させて作製した。

被覆率：脱酸素組成物粒子を顕微鏡下で観察し、脱酸素組成物粒子全表面積に対する被覆剤で覆われた部分の面積を求めた。

白色度：鉄粉の露出又は鉄錆の染み出しのない場合を良好とした。

【0016】鉄溶出：脱酸素組成物粒子1gを100mlのイオン交換水に入れ、3日放置した後、イオン交換水に含まれる鉄の量をICP発光分析法で調べた。

脱酸素時間：脱酸素組成物粒子1gをKコートナイロン製の酸素バリア袋に水2mlをしみこませた脱脂綿と共に入れ、300mlの空気と共に封じて、25℃、湿度100%の状態にて、酸素濃度をガスクロマトグラフィー（島津製作所GC-14B）により絶えず測定し、酸素濃度が0.1%以下になった時間を脱酸素時間とした。実施例1～6、比較例1～2の結果は、まとめて表1に示した。

【0017】実施例1-1～3

脱酸素剤10gと、シリコン樹脂（TSE3032 東芝シリコン(株)製、A液とB液を10：1の割合で混合した直後のペースト）1～5gを混合し、60℃20分窒素雰囲気中で攪拌した後、100℃30分で完全硬化させ、シリコン樹脂で被覆した脱酸素組成物粒子を得た。

【0018】比較例1-1～2

シリコン樹脂量を0～0.5gとして混合した他は実施例1と同様にして脱酸素組成物粒子を作製し、評価した。

【0019】実施例2-1～3

脱酸素剤10gと、ウレタン系接着剤（A-515、武田薬品(株)製、A-515を10g、硬化剤としてA-50を1g、酢酸エチル10gを混合して調製した直後のペースト）1～5gを混合し、60℃30分窒素雰囲気中で攪拌しながら硬化させ、ウレタン樹脂で被覆した脱酸素組成物粒子を得た。

【0020】比較例2-1～2

ウレタン系接着剤量を0～0.5gとして混合した他は実施例2と同様にして脱酸素組成物粒子を作製し、評価した。

【0021】実施例3-1～3

脱酸素剤10gと、シリコン樹脂（TSE3032

東芝シリコーン製、A液とB液を10:1の割合で混合した直後のペースト) 3gを混合し、60℃20分窒素雰囲気中で半硬化させた後、二酸化チタン(白石工業製SR-1)を0.5~3g添加し、さらに攪拌した後、100℃30分で完全硬化させ、シリコーン樹脂で被覆した脱酸素組成物粒子を得た。

【0022】実施例4

脱酸素剤50gを混合槽に入れ、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン1wt%水溶液を50ml加えて排気しながら回転させて混合攪拌した。120℃で1時間混合し、シラン系カップリング剤により処理された脱酸素剤を得た。次に、シリコーン樹脂液「SR-2411」(固形分20wt%、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製)を100g加え、約200℃で2時間回転させて硬化させ、シリコーン樹脂で被覆した脱酸素組成物粒子を得た。

【0023】実施例5

数平均分子量120,000の1,2-ポリブタジエン(RB810、(株)JSR製)100gを、トリクロロエチレン溶媒900mlに溶解し、開始剤としてジクミルパーオキシドを0.5g加えて架橋ポリブタジエン樹脂溶液とした。脱酸素剤50gを、架橋ポリブタジエン樹脂溶液とともに混合槽に入れ、混合槽を排気しながら回転させて約40℃で混合攪拌した。溶媒をほぼ完全に蒸発させた後、約190℃で2時間回転させながら硬化させ、ポリブタジエンで被覆した脱酸素組成物粒子を得た。

【0024】実施例6

実施例4のシリコーン樹脂液に二酸化チタンを10g加

表1. 実施例1~6, 比較例1~2

	添加量 (g)	被覆率 (%)	白色度	鉄溶出 (μg/ml)	脱酸素時間 (h)
実施例1-1	1	50	良好	1.0	8
実施例1-2	3	70	良好	0.5	10
実施例1-3	5	95	良好	0.1	24
実施例2-1	1	60	良好	1.0	9
実施例2-2	3	80	良好	0.4	12
実施例2-3	5	100	良好	0.0	30
実施例3-1	0.5	70	良好	0.5	10
実施例3-2	1	70	良好	0.1	22
実施例3-3	3	70	良好	0.0	35
実施例4		90	良好	0.5	10
実施例5		90	良好	0.3	15
実施例6		90	良好	0.0	30
比較例1-1	0	0	錆染み出し	50	5
比較例1-2	0.5	30	鉄露出有り	10	6
比較例2-1	0	0	錆染み出し	50	5
比較例2-2	0.5	30	鉄露出有り	10	7

【0028】

【発明の効果】本発明の脱酸素組成物粒子は、脱酸素剤が酸素透過性の高い高分子化合物により被覆されている

えた樹脂液を使用した他は実施例4と同様にして作製し、白色の脱酸素組成物粒子を得た。

【0025】実施例7

実施例6で作製した脱酸素組成物粒子とメタロセン触媒直鎖状低密度ポリエチレン(SP2040 三井化学(株)製)を重量比1:1でドライブレンド後、30mm径2軸押出機にて混練、ストランドダイより押し出し、冷却し、ペレタイザーで切断して、脱酸素樹脂組成物のペレットを得た。ペレットは白色をしていた。このペレットで厚さ200μm、幅150mmの脱酸素フィルムを作製した。

【0026】メタロセン触媒直鎖状低密度ポリエチレン(SP2040 三井化学(株)製)をヒートシール層として、前記脱酸素フィルムに押出ラミネートで厚さ50μmで貼り合わせた後、5倍に一軸延伸した。その後、アルミ箔をウレタン系接着剤(武田薬品工業(株)製A-515、硬化剤はA-50、混合比10:1)で貼りつけ脱酸素多層フィルムを得た。延伸倍率5倍のこのフィルムの厚さは、バリアフィルムラミネート前で80μmであった。ヒートシール層には顔料等が配合されていないにもかかわらず、全体が十分な白さを有したフィルムであった。バリアフィルムラミネート後の脱酸素多層フィルム100cm²を、Kコートナイロン袋に、水2mlをしみこませた脱脂綿と共に入れ、100mlの空気と共に室温下湿度100%での脱酸素時間を測定したところ24時間であった。

【0027】

【表1】

ため、通気性包装材料で小袋状に包装して脱酸素剤包装体として液体の多い用途にも適応できる。さらに、被覆剤に着色剤を含有する高分子化合物を使用した場合は、

包装材料が破れて脱酸素剤粒子が露出しても美観を損ねない

【0029】本発明の脱酸素組成物粒子は、フィルムまたはシート用脱酸素組成物として使用すると、隠蔽剤の添加又は隠蔽層を省略することが可能であり、脱酸素成分の溶出のおそれがない。本発明の脱酸素組成物粒子を

含有する樹脂層を脱酸素層として有する脱酸素多層体は、隠蔽剤の添加又は隠蔽層を省略することが可能であり、さらにヒートシール層を薄くすることも可能であるため、脱酸素多層体全体の厚み低減に寄与する。さらに、開封時に脱酸素層で破壊が起こっても脱酸素成分の露出を防止することができる効果を有する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
B 6 5 D 77/00		B 6 5 D 77/00	B 4 J 0 0 2
C 0 8 J 5/18	C E R	C 0 8 J 5/18	C E R
	C E Z		C E Z
C 0 8 K 9/04		C 0 8 K 9/04	
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	

F ターム (参考) 3E067 AA05 AB97 BA12A CA03
 EA04 FA01 FC01 GB03
 4B021 MC04 MK09 MP08
 4F071 AA01 AB08 AD02 AE22 AF08
 AH04 BA01 BB06 BC01 BC02
 4F100 AA05A AB02A AK01A AK63A
 AT00B BA02 BA10A BA10B
 CA09A DE01A JD14
 4G066 AA02B AA23D AA32D AA36D
 AB18D AC11D AC13D AC24D
 AC28D BA02 BA03 BA05
 BA12 BA22 BA38 CA37 DA03
 EA07 FA12 FA27
 4J002 AA001 BB031 DA086 DA096
 DA116 DE186 EJ016 EJ066
 EL066 FB266 FD206